

证 明

11 NOV 2004

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

REC'D 0.6 DEC 2004

WIPO

PCT

申 请 日: 2004.03.12

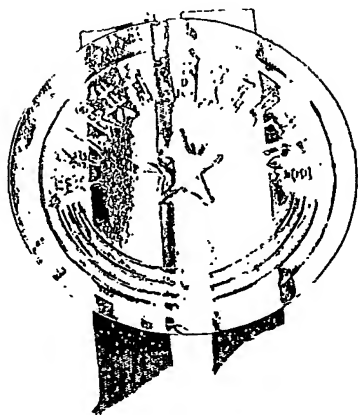
申 请 号: 2004100083778

申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇的催化剂

申 请 人: 厦门大学

发明人或设计人: 杨意泉、王琪、戴深峻、严兴国、陈爱萍、郑泉兴、方维平、袁友珠、张鸿斌



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 景 川

2004 年 10 月 11 日

权 利 要 求 书

1、一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇的催化剂，其特征在于所说的催化剂由活性组分，促进剂和载体组成，所说的活性组分是 Mo-O-K 基复合物，促进剂是至少一种过渡金属的氧化物和/或氧化铈，载体是 SiO₂；所说的活性组分 Mo-O-K 基复合物由前驱体 K₂MoO₄ 转化而来并由 K₂MoO₄ 计量，或由 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加一种钾盐转化而来并由 MoO₃+K₂O 计量，过渡金属氧化物、氧化铈促进剂按质量以 MO_x 计量，催化剂各成分的重量比为 K₂MoO₄/MO_x/载体 = (0.05~0.80)/(0.01~0.10)/1 或 MoO₃/K₂O/MO_x/载体 = (0.10~0.50)/(0.10~0.30)/(0.01~0.10)/1；催化剂使用前预先在 300~350℃ 用 H₂ 或 H₂+CO 气体还原 8h，催化剂的使用条件是：原料气中各成分的体积比是 CO : H₂S = 1/ (3~0.1)，反应温度 220~350℃，压力 0.1~2.0Mpa，反应气体积空速 (2~5)×10³h⁻¹。

2、如权利要求 1 所说的一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂，其特征在于所说的钾盐选自 KOH, K₂CO₃, KAc, K₂C₂O₄, 或 KNO₃。

3、如权利要求 1 所说的一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂，其特征在于所说的过渡金属的氧化物为 Fe, Co, Ni 或 Mn 的氧化物。

4、如权利要求 1 和 3 所说的一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂，其特征在于所说的过渡金属氧化物、氧化铈的前驱体是各自的硝酸盐或醋酸盐。

5、如权利要求 1 所说的一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂，其特征在于催化剂各成分的质量比为 K₂MoO₄/MO_x/载体 = (0.1~0.5)/(0.01~0.06)/1 或 MoO₃/K₂O/MO_x/载体 = (0.10~0.30)/(0.10~0.25)/(0.01~0.06)/1。

6、如权利要求 1 所说的一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂，其特征在于原料气中各成分的体积比是 CO : H₂S = 1/ (3~1)。

7、一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇催化剂的制备方法，其特征在于所说的催化剂的制备采取分步浸渍法，

(1) 将选定并计量的过渡金属和/或 Ce 的可溶性盐的水溶液浸渍计量的载体，浸渍时间为 4~6h，再在 100~135℃ 下烘干 2~4h，最后在 500~600℃ 下煅烧 4~6h，制成由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的中间体；

(2) 当活性组分的前驱体为 K₂MoO₄ 时，按催化剂配比将计量的 K₂MoO₄ 水溶液浸渍步骤 (1) 制备的由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的中间体，浸渍 4~6h，接着在 110~130

04.03.18

5

℃下烘干2~4h,最后在400~550℃下煅烧3~5h;当活性组分的前驱体为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加一种钾盐时,首先按催化剂配比将计量的钾盐溶液浸渍步骤(1)制备的由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的中间体,浸渍4~6h,接着在100~130℃下烘干2~4h,再按催化剂配比将计量的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 水溶液浸渍由过渡金属氧化物和/或氧化铈和钾盐修饰的载体,浸渍5~8h,然后在110~130℃下烘干2~4h,最后在400~550℃下煅烧3~5h。

一种用于一氧化碳与硫化氢反应合成甲硫醇的催化剂

技术领域

本发明涉及一种用一氧化碳(CO)与硫化氢(H₂S)反应,合成甲硫醇的催化剂。所说的催化剂是以至少一种过渡金属氧化物和/或氧化铈为促进剂的负载型 Mo-O-K 基复合体系。

背景技术

甲硫醇是合成蛋氨酸、医药和农药的主要化工中间体。已有的甲硫醇的合成技术路线有:美国专利 US 5977011, US 6198003, 欧洲专利 EP 0564706A, EP 1005906, 日本特许公开 JP 219673(2000)等所公开的用甲醇与硫化氢反应合成甲硫醇的路线, 主要催化剂体系是 WO₃-K₂O/γ-Al₂O₃, MgO+ZrO/γ-Al₂O₃ 等体系; 中国专利 ZL 98118186.4 和 ZL 98118187.2 所公开的由 H₂S 和合成气(CO+H₂)为原料直接合成甲硫醇的路线, 其催化剂是负载型 Mo-S-K 基复合物催化剂, 特点是有较高的甲硫醇选择性和时空产率; 美国专利 US 4668825, US 4570020 则公开了一种由一氧化碳与硫化氢直接合成甲硫醇的方案, 使用的催化剂体系是 V, Nb, Ta 等氧化物负载在 TiO₂ 载体上的催化剂, 该催化剂体系在 300℃ 条件下, CO 最高转化率为 36%。

发明内容

本发明的目的在于提供一种用于一氧化碳与硫化氢直接合成甲硫醇的新的催化剂体系。该催化剂体系是以至少一种过渡金属氧化物和/或氧化铈为促进剂的负载型 Mo-O-K 基复合体系。

本发明所说的催化剂是一种用于一氧化碳与硫化氢直接合成甲硫醇的催化剂体系, 由活性组分、促进剂和载体组成, 所说的活性组分是 Mo-O-K 基复合物, 促进剂是至少一种过渡金属的氧化物和/或氧化铈(CeO₂), 载体是 SiO₂。所说的活性组分 Mo-O-K 基复合物可以由前驱体 K₂MoO₄ 转化而来并由 K₂MoO₄ 计量, 或由 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 加一种钾盐转化而来并由 MoO₃+K₂O 计量, 所说的钾盐可以选自 KOH, K₂CO₃, KAc, K₂C₂O₄, 或 KNO₃; 所说的过渡金属的氧化物为 Fe, Co, Ni 或 Mn 的氧化物, 过渡金属氧化物、氧化铈的前驱体是各自的硝酸盐或醋酸盐; 氧化物促进剂以 MO_x 计量(重量), 如果氧化物多于一种, 则 MO_x 代表几种氧化物的总和。催化剂各成分的重量比为 K₂MoO₄/MO_x/载体 = (0.05-0.80)/(0.01-0.10)/1,

最好是 $(0.1-0.5)/(0.01-0.06)/1$ 或者 $\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{MO}_x/\text{载体}=(0.10-0.50)/(0.10-0.30)/(0.01-0.10)/1$,
最好是 $(0.10-0.30)/(0.10-0.25)/(0.01-0.06)/1$ 。

催化剂的制备采取分步浸渍法，其方法如下：

1) 选定并计量的过渡金属和/或 Ce 的可溶性盐用定量的蒸馏水溶解，制成一定浓度的水溶液，也可以量取一定体积的已知浓度的过渡金属和/或 Ce 的可溶性盐溶液，再用此溶液浸渍计量的载体，如果促进剂不止一种，则应先配制各自的水溶液，然后将其合并成一个混合水溶液，再用此溶液浸渍计量的载体，浸渍时间为 4~6h，再在 100~135℃ 下烘干 2~4h，最后在 500~600℃ 下煅烧 4~6h，制成由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的中间体。

2) 当活性组分的前驱体为 K_2MoO_4 时，将定量的 K_2MoO_4 溶解在定量的蒸馏水中，配制成一定浓度的 K_2MoO_4 水溶液，然后用此溶液浸渍步骤 (1) 制备的由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的载体，浸渍时间为 5~8h，接着在 110~130℃ 下烘干 2~4h，最后在 400~550℃ 下煅烧 3~5h；

当活性组分的前驱体为 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加一种钾盐时，首先将选定并计量的钾盐用定量的蒸馏水溶解，配制成一定浓度的钾盐溶液，然后用此溶液浸渍步骤 (1) 制备的由过渡金属氧化物和/或氧化铈修饰的载体，浸渍时间 4-6h，接着在 100-130℃ 下烘干 2-4h，用同样办法将计量的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在定量的蒸馏水中，配制成一定浓度的 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 水溶液，再用此溶液浸渍由过渡金属氧化物和/或氧化铈和钾盐修饰的载体，浸渍时间为 5~8h，然后在 110~130℃ 下烘干 2~4h，最后在 400~550℃ 下煅烧 3~5h。

催化剂使用前须预先在 300~350℃ 用 H_2 或 H_2+CO 气体还原 8h。本发明催化剂的使用条件是：原料气中各成分的体积比是 $\text{CO}:\text{H}_2\text{S}=1/(3\sim0.1)$ ，最好是 $1/(3\sim1)$ ，反应温度是 220~350℃，压力是 0.1~2.0MPa，反应气体空速 (GHSV) 是 $(2\sim5) \times 10^3 \text{h}^{-1}$ 。

本发明在固定床管式流动反应体系中评价。原料气和反应产物用气相色谱分析法分析，待反应进行并达到稳定态后 2h 取样分析。本发明具有很高的活性和生成甲硫醇的选择性，在本发明的评价条件下，CO 转化率 45%~90%，甲硫醇的时空产率为 $0.8 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}_{\text{cat}}$ ，选择性高达 99%。

具体实施方式

下面用实施例进一步说明本发明。

实施例 1

取浓度为 0.25M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 20ml 浸渍 10.0g SiO_2 (80~100 目) 4h，再在 110℃ 下烘

干 3h, 550℃下煅烧 4h, 制成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中间体; 5.025g K_2MoO_4 溶解在 20ml 蒸馏水中的水溶液浸渍已制成的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中间体 8h, 然后 110℃烘干 3h, 500℃煅烧 4h, 如此制作的催化剂各成分的重量组成为 $\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 0.5/0.04/1$ 。

实施例 2

将实施例 1 制造的催化剂 0.5g 装入不锈钢管式反应器中, 在 350℃下用 H_2 还原 8h, 然后通原料气进行反应, 原料气各成分体积比是 $\text{CO}:\text{H}_2\text{S} = 1/1$; 反应温度: 295℃; 压力: 0.2Mpa; 空速: $3 \times 10^3 \text{h}^{-1}$, 待反应达到稳定态后 2h 取样进行色谱分析, 分析结果见表 1 (代号 A)。

实施例 3

将实施例 1 制造的催化剂 0.5g 装入不锈钢管式反应器中, 在 330℃下用 H_2 还原 8h, 然后通原料气进行反应, 原料气各成分体积比是 $\text{CO}:\text{H}_2\text{S} = 1/3$; 反应温度: 300℃; 压力: 0.6Mpa; 空速: $3 \times 10^3 \text{h}^{-1}$, 待反应达到稳定态后 2h 取样进行色谱分析, 分析结果见表 1 (代号 B)。

实施例 4

“0.20M 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 18ml “代替实施例 1 中的“浓度为 0.25M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 20ml “, 其余做法同实施例 1, 如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

实施例 5~7

实施例 1 中的“浓度为 0.25M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 20ml”分别改成称取 1.20g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1.20g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.65g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 各自用 20ml 蒸馏水溶解后合并成混合液, 其余制作方法与步骤同实施例 1。如此制作的催化剂各 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

实施例 8

将 0.500g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 15ml 蒸馏水中, 配成 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 再将它与 0.5M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 10ml 合并成混合液, 其余方法和步骤同实施例 1。如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

实施例 9

1.250g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 10 ml 蒸馏水中的溶液与 0.500g $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 15 ml 蒸馏水中的溶液合并, 用此溶液浸渍 10.0g SiO_2 5h, 然后 110℃烘干 4h, 550℃煅烧 4h, 制

成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{SiO}_2$ 中间体, 再把此中间体浸渍在 2.505g K_2MoO_4 溶解在 20ml 蒸馏水的溶液中 6h, 然后 120°C 烘干 3h, 500°C 煅烧 4h, 如此制作的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

实施例 10

把实施例 9 中的 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 改成 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其余同实施例 9, 如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 1。

实施例 11

浓度为 0.25M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 10ml, 用 10ml 蒸馏水冲稀, 配成另一浓度的硝酸铁水溶液, 再用此溶液浸渍 10.0 g SiO_2 (80-100 目) 4h, 在 110°C 烘干 3h, 再在马福炉内 550°C 煅烧 4h, 制成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中间体; 3.50g K_2CO_3 溶解在 20ml 蒸馏水中的水溶液浸渍前一步制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 中间体 4h, 然后 120°C 烘干 4h 备用; 下一步是 3.71g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25ml 蒸馏水中的水溶液浸渍前 2 步制成的用 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{CO}_3$ 修饰过的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 中间体 7h, 然后 110°C 烘干 4h, 500°C 下煅烧 3h, 如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 2。

实施例 12~14

把实施例 11 中的 K_2CO_3 分别改成 2.52g KOH , 3.08g KAc , 3.64g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。其余步骤和方法同实施例 11, 如此制备的催化剂各 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 2。

实施例 15

将 0.500g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 15ml 蒸馏水中, 配成 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液, 再将它与 0.5M 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 5ml 合并成混合液, 再用此溶液浸渍 10.0 g SiO_2 (80~100 目) 4h, 在 110°C 烘干 3h, 再在马福炉内 550°C 煅烧 4h, 制成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ 中间体; 此中间体再用 2.50g K_2CO_3 溶解在 20ml 蒸馏水中的水溶液浸渍 4h, 然后 120°C 烘干备用; 下一步是 2.28g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 25ml 蒸馏水中的水溶液浸渍前 2 步制成的用 $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2, \text{K}_2\text{CO}_3$ 修饰过的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ 载体 8h, 然后 130°C 烘干 2h, 500°C 下煅烧 3h, 如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 2。

实施例 16、17

将实施例 15 中的 0.500g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别改成 0.500g $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.500g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其余步骤与方法同实施例 15, 如此制备的催化剂 0.5g 按实施例 2 和 3 的方法

进行评价, 催化剂的组成和活性评价结果见表 2。

表 1 实施例 1—10 的催化剂组成和活性评价结果

实 施 例	催化剂组成 (活性组分以 K_2MoO_4 计)	CO 转化率 %		CH ₃ SH 选择性 % ***		CH ₃ SH 时空得 率 $g \cdot h^{-1} \cdot ml^{-1}_{cat}$	
		A*	B**	A*	B**	A*	B**
1	$K_2MoO_4/Fe_2O_3/SiO_2=0.5/0.04/1$	59.0	71.5	99.0	99.3	0.52	0.68
4	$K_2MoO_4/MnO_2/SiO_2=0.5/0.03/1$	45.8	48.6	97.3	98.5	0.42	0.45
5	$K_2MoO_4/NiO/SiO_2=0.5/0.031/1$	72	86.5	99.1	99.6	0.71	0.80
6	$K_2MoO_4/CoO/SiO_2=0.5/0.031/1$	67	87	99.4	99.7	0.63	0.80
7	$K_2MoO_4/CeO_2/SiO_2=0.5/0.025/1$	50	68	99.0	99.3	0.47	0.51
8	$K_2MoO_4/CeO_2/Fe_2O_3/SiO_2=0.5/0.02/0.02/1$	59.2	72	99.1	99.4	0.53	0.69
9	$K_2MoO_4/NiO/Fe_2O_3/SiO_2=0.25/0.03/0.015/1$	68	90	99.2	99.5	0.65	0.84
10	$K_2MoO_4/CoO/Fe_2O_3/SiO_2=0.25/0.03/0.015/1$	67	88	99.0	99.3	0.64	0.81

表 2 实施例 11—17 的催化剂组成和活性评价结果

例	催化剂组成 (活性组分以 MoO_3 和 K_2O 计)	CO 转化率 %		CH ₃ SH 选择 性 %***		CH ₃ SH 时空 得率 $g \cdot h^{-1} \cdot ml^{-1}_{cat}$	
		A*	B**	A*	B**	A*	B**
11	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.21/0.02/1$	55.0	65.2	98.0	98.4	0.45	0.55
12	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.21/0.02/1$	56.3	66.0	99.0	99.2	0.46	0.57
13	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.21/0.02/1$	45.6	50.7	90.0	92.1	0.38	0.41
14	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/SiO_2=0.3/0.21/0.02/1$	49.0	50.2	93.3	94.2	0.45	0.50
15	$MoO_3/K_2O/Fe_2O_3/CeO_2/SiO_2=0.18/0.17/0.02/0.02/1$	50.0	65.0	98.1	98.6	0.46	0.57

04.03.18

16	$\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{SiO}_2 =$ 0.18/0.17/0.02/0.015/1	58.5	68.2	98.3	98.9	0.51	0.59
17	$\text{MoO}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CoO}/\text{SiO}_2 =$ 0.18/0.17/0.02/0.015/1	57.3	65.5	98.1	98.7	0.50	0.57

*按实施例 2 的评价条件评价结果

**按实施例 3 的评价条件评价结果

***CO₂ 不计入选择性